



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: **2011134176/02, 12.08.2011**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**12.08.2011**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **12.08.2011**(43) Дата публикации заявки: **20.02.2013** Бюл. № 5(45) Опубликовано: **20.01.2014** Бюл. № 2(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: **WO 2007105616 A1, 20.09.2007. JP**  
**2006057143 A, 02.03.2006. US 2004237711 A1,**  
**02.12.2004. WO 2006098055 A1, 21.09.2006.**

Адрес для переписки:

**620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,  
ЦИС, Т.В.Маркс**

(72) Автор(ы):

**Лебедев Владимир Александрович (RU),  
Рымкевич Дмитрий Анатольевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования Уральский  
федеральный университет им. первого  
Президента России Б.Н. Ельцина (RU)****(54) ЭЛЕКТРОЛИЗЕР ДЛЯ НАСЫЩЕНИЯ РАСПЛАВА  $\text{CaCl}_2$  КАЛЬЦИЕМ**

(57) Реферат:

Электролизер относится к цветной металлургии и может быть использован для непрерывного электролитического способа получения титана, циркония, урана, бериллия и других редких металлов. Электролизер содержит металлический корпус с анодным и насыщающим отделениями и металлической диафрагмой, разделяющей анодное и насыщающее отделения, где в качестве насыщающего расплава использован жидкий сплав Ca-Cu, а в качестве расплава для

насыщения использован электролит  $\text{CaCl}_2$ +(20-60) мас.% KCl, при этом металлическая диафрагма погружена в жидкий сплав Ca-Cu примерно на одну треть толщины его слоя для предотвращения попадания анодных газов и переноса электроосажденного кальция через сплав в насыщающее отделение, а металлические поверхности корпуса анодного отделения и диафрагмы выполнены с покрытием в виде слоя плотной коррозионно-стойкой керамики для защиты от воздействия анодных газов. 1 ил., 3 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011134176/02, 12.08.2011**

(24) Effective date for property rights:  
**12.08.2011**

Priority:

(22) Date of filing: **12.08.2011**

(43) Application published: **20.02.2013 Bull. 5**

(45) Date of publication: **20.01.2014 Bull. 2**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, TsIS,  
T.V.Marks**

(72) Inventor(s):

**Lebedev Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Rymkevich Dmitrij Anatol'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovanija Ural'skij  
federal'nyj universitet im. pervogo Prezidenta  
Rossii B.N. El'tsina (RU)**

## (54) ELECTROLYSIS UNIT FOR SATURATION OF $\text{CaCl}_2$ MELT WITH CALCIUM

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: electrolysis unit includes a metal housing with anode and saturating compartments and a metal diaphragm separating the anode and the saturating compartments, where as saturating melt there used is liquid Ca-Cu melt, and as melt for saturation there used is electrolyte  $\text{CaCl}_2$ +(20-60) wt % KCl. The metal diaphragm is submerged into

liquid Ca-Cu melt approximately by one third of thickness of its layer to prevent penetration of anode gases and transfer of electrodeposited calcium through the melt to the saturating compartment, and metal surfaces of the housing of the anode compartment and the diaphragm have the coating in the form of a layer of dense corrosion-resistant ceramics for protection against action of anode gases.

EFFECT: improvement of the method.

1 dwg, 3 ex

RU 2 504 591 C2

RU 2 504 591 C2

Изобретение относится к металлургии цветных металлов, в частности к аппаратуре непрерывного электролитического насыщения расплава  $\text{CaCl}_2$  кальцием.

Серьезным недостатком реализованной в промышленности технологии магнийтермического восстановления титана из его тетрахлорида является периодичность процесса. Разрабатываются технологии непрерывного получения титана восстановлением его тетрахлорида растворенным в своем галогениде щелочноземельным металлом.

Bienvenu G.P., Chaleat B., Dubrugue D. et al. (Патент US №4820339 от П.04.1989) впервые предложили в качестве восстановителя  $\text{TiCl}_4$  использовать металлический кальций, растворенный в расплавленном  $\text{CaCl}_2$ . Это увеличивает площадь контакта реагентов, интенсифицирует процесс и облегчает охлаждение реактора в процессе восстановления. Недостатком метода является использование дорогого, пожаро- и взрывоопасного порошкообразного металлического кальция, используемого для приготовления его растворов в расплавленном  $\text{CaCl}_2$ .

В Патенте (Hori M., Ogasawara T., Yamauchi M. et al. EP 1816221A1 от 08.08.2007 Bulletin 2007/32) описана технология непрерывного восстановления  $\text{TiCl}_4$  кальцием и его растворами в  $\text{CaCl}_2$ , полученными при электролизе  $\text{CaCl}_2$ .

Пространственно разделенные диафрагменный электролизер и восстановительная камера связаны между собой погруженной в электролиты стальной, непрерывно перемещающейся лентой, находящейся в электролизере под катодным потенциалом. В электролизере на ней непрерывно осаждается кальций в виде либо твердого металла (при  $t < t_{\text{пл. Ca}}$ ), либо его раствора или эмульсии в электролите. Перемещаясь в электролит восстановительной камеры, лента обеспечивает постоянную доставку кальция для восстановления непрерывно поступающего в камеру тетрахлорида титана. Показатели процесса и примеры его реализации не приведены. Определенные трудности представляет работоспособность механизмов перемещения ленты, надежность обеспечения ею функциональных задач.

Технология непрерывного восстановления  $\text{TiCl}_4$  растворами кальция в  $\text{CaCl}_2$ , полученными при электролизе  $\text{CaCl}_2$  (Ogasawara T., Yamauchi M. Патент Японии WO 2007/105616 Ф1 от 20.09.2007). Основным аппаратом в этой технологии, принятым нами за прототип, является электролизер для насыщения расплавленного  $\text{CaCl}_2$  металлическим кальцием. Он содержит металлический корпус (1) с анодным (2) и насыщающим (3) отделениями и диафрагму (4). Последняя призвана устранить отрицательное влияние  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , образующихся на аноде, на качество расплава  $\text{Ca-CaCl}_2$  выход по току, расход электроэнергии. По мнению авторов диафрагма может быть выполнена из пористых керамики, либо графита.

Между тем богатые кальцием расплавы  $\text{Ca-CaCl}_2$  чрезвычайно агрессивны, взаимодействуют практически с любой керамикой, тем более пористой, что неизбежно приведет к ее быстрому разрушению.

В случае изготовления диафрагмы из графита, она будет работать в режиме биполярного электрода, что приведет к резкому снижению выхода по току, повышенному расходу электроэнергии. Неизбежно при этом и образование карбидов кальция, что так же приведет к быстрому разрушению диафрагмы.

Следующий недостаток прототипа заключается в том, что металлические поверхности анодного отделения не защищены от взаимодействия их с газообразным хлором, что приведет к быстрому разрушению аппарата.

Существенным недостатком прототипа является использование при электролизе в качестве электролита расплава  $\text{CaCl}_2$ . Высокая концентрация растворенного в  $\text{CaCl}_2$

кальция существенно ускоряет процессы обратного взаимодействия, снижая выход по току.

В металлическом корпусе (1) электролизера (рис.1) металлическая диафрагма (4), разделяющая анодное (I) и насыщающее расплав  $\text{CaCl}_2$  (II) отделения, погружена в жидкий сплав  $\text{Ca-Cu}$  (5) примерно на одну треть его толщины для предотвращения попадания анодных газов и постоянного переноса электроосажденного кальция через жидкий сплав в насыщающее отделение

В нашем электролизере для насыщения кальцием расплава  $\text{CaCl}_2$  использован жидкий сплав  $\text{Ca-Cu}$ , в процессе же электролиза использован применяемый в промышленной практике электролит  $\text{CaCl}_2 + (20-60)\text{мас.}\% \text{ KCl}$  (2), активность  $\text{CaCl}_2$  в котором существенно (в десятки раз) понижена, а электропроводность повышена.

Кроме того, в этих электролизерах происходит выделение кальция на жидких сплавах, разделяющих электролизное и насыщающее отделения, которая сопровождается значительной деполяризацией.

Эти факторы существенно уменьшают растворимость кальция в электролите, а значит и скорости протекания процессов обратного взаимодействия и металлизации, что положительно сказывается на величине выхода по току, расхода электроэнергии и продолжительности работы электролизеров.

#### Пример 1.

При  $830^\circ\text{C}$  в атмосфере очищенного аргона осаждали кальций из расплава  $\text{CaCl}_2$  на твердом молибденовом катоде при плотности тока от 2 до  $12 \text{ A/cm}^2$ , используя в качестве анода внутренние стенки стеклографитового тигля. Электролиз вели до расчетной концентрации кальция в  $\text{CaCl}_2$  8,6 мас.%. Содержание кальция в электролите после завершения электролиза составило 0,85 мас.%, что соответствует выходу по току 10% и свидетельствует об интенсивном протекании процессов обратного взаимодействия продуктов электролиза.

#### Пример 2.

При  $820^\circ\text{C}$  осаждали кальций из расплава  $\text{CaCl}_2$  на жидком плавающем магниевом катоде, который от стенок стеклографитового тигля отделяли алундовой трубкой. Количество пропущенного электричества соответствовало получению сплава с содержанием 54 мас.% кальция. Напряжение в ходе электролиза колебалось от 3,7 до 0,6 В. После опыта выяснилось, что керамическая трубка металлизировалась, увеличилась в объеме и замкнула катод с анодом. В результате выход кальция по току (в сплав и электролит) составил лишь 2,5%.

#### Пример 3.

В этом эксперименте в качестве электролита использовали расплав  $\text{CaCl}_2 + 50 \text{ мас.}\% \text{ KCl}$  и стойкую керамику (6) из оксида бериллия в качестве диафрагмы, разделяющей анодное и насыщающее расплав (3)  $\text{CaCl}_2$  кальцием отделения. Диафрагма на 2 см (примерно одна треть. толщины сплава) была погружена в жидкий сплав  $\text{Cu} + 30 \text{ мас.}\% \text{ Ca}$ , который обеспечивал перенос электроосажденного кальция в насыщающее отделение. Содержание кальция в контактирующий со сплавом хлориде кальция составляло 3,5 мас.%. Электролиз вели при плотности тока  $0,7 \text{ A/cm}^2$  до расчетной концентрации кальция в жидком медном сплаве 60 мас.%. Выход по току составил 80%, удельный расход электроэнергии  $13,0 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг Ca}$ . Полученный сплав  $\text{Cu} + 48 \text{ мас.}\% \text{ Ca}$ , обеспечил содержание в контактирующем с ним расплаве  $\text{CaCl}_2$  11,9 мас.% Ca.

Формула изобретения

Электролизер для насыщения расплава кальцием, содержащий металлический корпус с анодным и насыщающим отделениями и металлической диафрагмой, разделяющей анодное и насыщающее отделения, отличающийся тем, что в качестве насыщающего кальцием расплава используется жидкий сплав Ca-Cu, а в качестве расплава для насыщения - электролит  $\text{CaCl}_2 + 20\text{-}60 \text{ мас.}\% \text{ KCl}$ , при этом металлическая диафрагма погружена в жидкий сплав Ca-Cu на одну треть толщины его слоя для предотвращения попадания анодных газов и переноса электроосажденного кальция через жидкий сплав в насыщающее отделение, а металлические поверхности корпуса анодного отделения и диафрагмы выполнены с покрытием в виде слоя плотной коррозионно-стойкой керамики.

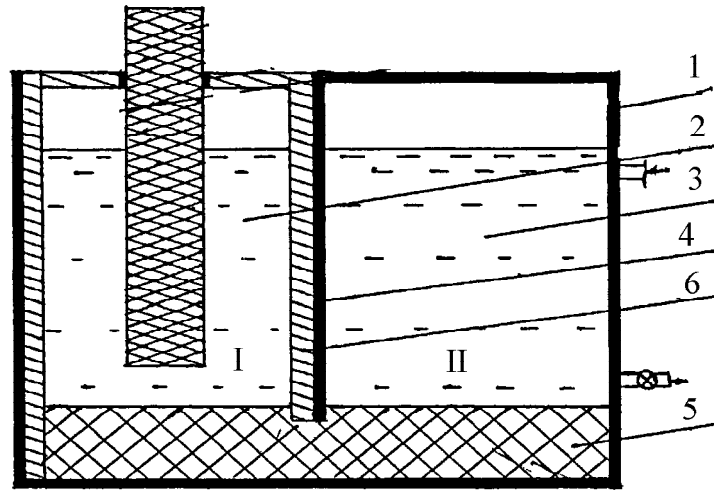


Рис. 1